

Rec'd PCT/PTO 19 JUL 2004

PCT/JPO 3/00354

10/501813

17.01.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 1月18日

REC'D 14 MAR 2003

出願番号  
Application Number:

特願2002-010811

[ST.10/C]:

[JP2002-010811]

VPO

PCT

出願人  
Applicant(s):

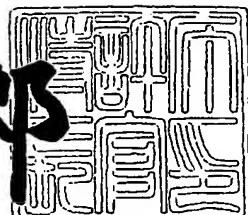
科学技術振興事業団  
株式会社荏原製作所  
札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3011094

【書類名】 特許願

【整理番号】 P014P11

【提出日】 平成14年 1月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/54

C25D 3/56

## 【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似1条9-7-8

【氏名】 成田 敏夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区大通西18-1-36 インフィニ  
ート大通801

【氏名】 林 重成

## 【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北22条西3-1-23 フラワーN  
22 505

【氏名】 吉岡 隆幸

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1 株式会社荏原総合研  
究所内

【氏名】 八鍔 浩

## 【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市西区発寒6条5-2-21 コーポ6条2  
01

【氏名】 相馬 道明

## 【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 592001056

【氏名又は名称】 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解めっきによるRe皮膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/l、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンの総量を0.0001mol/l以上5.0mol/l以下含有し、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下であり、pHが、0~8、液温が、10~80°Cである水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項2】 浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のイオンが含有される場合、浴中のリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のイオンの総量よりも多いことを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項3】 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上で、残りをNi、Co、Fe、Mn、Cr、Mo、W、Nb、Ta、Hf、Si、Al、Ti、Mg、Pt、Ir、Rh、Au、Ag、P、B、C、Y、Ceから選ばれる少なくとも1種と不可避的な不純物とすることを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【請求項4】 浴中に、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、0.001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe皮膜の形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行い、例えば、 $Al_2O_3$ 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性が向上させることができる。また、Reは、耐熱衝撃性に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

## 【0003】

## (1) スパッタ法または物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、などの問題点を持つ。

## (2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜( $10\mu m$ 以下)の形成に不向きである、③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

## (3) Re合金の電解めっき方法

Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Cr-ReやRe含有量が最高で85重量%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金のめっきなどが知られているが、Reの含有量が低い。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価に、かつ簡便にReを電解めっきで形成する方法を提供する。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Reの電解めっき方法について検討した結果、ヒドロキシル基、カルボニル基、およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機酸をめっき浴に含有させ、さらに、めっき浴中の金属イオンと有機酸の組成を制御することによって、原子組成でReが98%以上のRe皮膜の生成が可能であることを見出した。

## 【0006】

すなわち、本発明は、過レニウム酸イオンを0.1～8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005～2.0mol/l、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンの総量を0.001mol/l以上5.0mol/l以下含有し、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下であり、pHが、0～8、液温が、10～80°Cである水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするReの電解めっき方法であり、これによって、耐熱耐食性合金皮膜となるRe皮膜の形成が可能となる。

## 【0007】

過レニウム酸イオンが0.1mol/l未満では、めっき中に98%以上のReは含まれず、8.0mol/lより多いと浴中に不溶性物質を生成する。また、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)の少なくとも1種のイオンの総量が0.005未満では、めっき効率が著しく低下し、2.0mol/lより多いとめっき中のRe濃度が原子組成で98%未満となる。リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総量を0.0001mol/l以上含まないとめっき中のRe濃度は原子組成で98%未満となり、5.0mol/lより多くなると、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。

## 【0008】

以上の条件を満たしていても、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量以下では、めっき中のRe濃度は原子組成で98%未満となり、15.0当量以上では、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。したがって、過レニウム酸イオンを0.1～8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005～2.0mol/l、リチウムイオンとナトリ

ウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/l以上5.0mol/l以下、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度を全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下に限定した。

## 【0009】

カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0010】

めっき浴のpHは0~8、めっきが行われる温度は10~80°Cが好ましい。これらによって、被覆力が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが0未満ではめっきの被覆力が低下し、8より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれる。また、めっきが行われる温度が10°Cより低いと電解析出効率が著しく低下し、80°Cより高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0~8、めっきが行われる温度は10~80°Cに限定した。より好ましくは、浴のpHが2~5、めっきが行われる温度が40~60°Cである。

## 【0011】

また、本発明は、浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンが含まれる場合、浴中のリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多いことを特徴とする上記の電解めっき方法である。これによって、より高濃度のReめっきが可能となる。

## 【0012】

リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量以下では十分な効果は得られないため、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量は、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多く限定した。

## 【0013】

また、本発明は、形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上で、残りをNi、Co、Fe、Mn、Cr、Mo、W、Nb、Ta、Hf、Si、Al、Ti、Mg、Pt、Ir、Rh、Au、Ag、P、B、C、Y、Ceから選ばれる少なくとも1種と不可避的な不純物とする特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、基材および目的に応じた機能を付与することが可能となる。

## 【0014】

また、本発明は、めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、および0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、液間電圧の低下、およびめっきの被覆力向上が可能となると共に、安定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが0.0001mol/l未満では、これらの効果は不十分であり、5.0mol/lより多いと不溶性物質を生じ、液の流動性を損なう。したがって、これらのイオン濃度は0.0001mol/l以上5.0mol/l以下に限定した。

## 【0015】

## 【実施例】

## 実施例および比較例

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、過レニウム酸イオン、硫酸ニッケル、塩化クロム、およびクエン酸を含有するものを使用した。めっき浴中の金属イオンと有機酸の化学当量比を2～11の範囲で変えためっき浴を準備した。浴のpHは3～8の範囲で調整し、この際、水酸化リチウムおよび硫酸を用いてpH調整を行った。めっき液温は50℃、電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>で電解めっきを行

った。

【0016】

蛍光X線分析により求めためっき皮膜組成を以下に示す。図1は、横軸にめっき液中の金属イオンに対する有機酸の化学当量を、縦軸に皮膜の原子組成を示している。図1より、めっき皮膜組成はめっき液中の金属イオンと有機酸との割合に依存しており、有機酸の割合が大きくなるほどめっき皮膜中のRe濃度が高くなることが分かる。そして、全金属イオンに対する有機酸の化学当量比が5以上の実施例では、めっき皮膜のRe濃度は原子組成で98%以上となる。以上により、めっき液中の金属イオンと有機酸の組成を制御することで、原子組成で98%以上のReめっき皮膜を再現性よく形成することが可能となる。

【0017】

【発明の効果】

高温装置部材用耐食皮膜などに用いられるReを、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

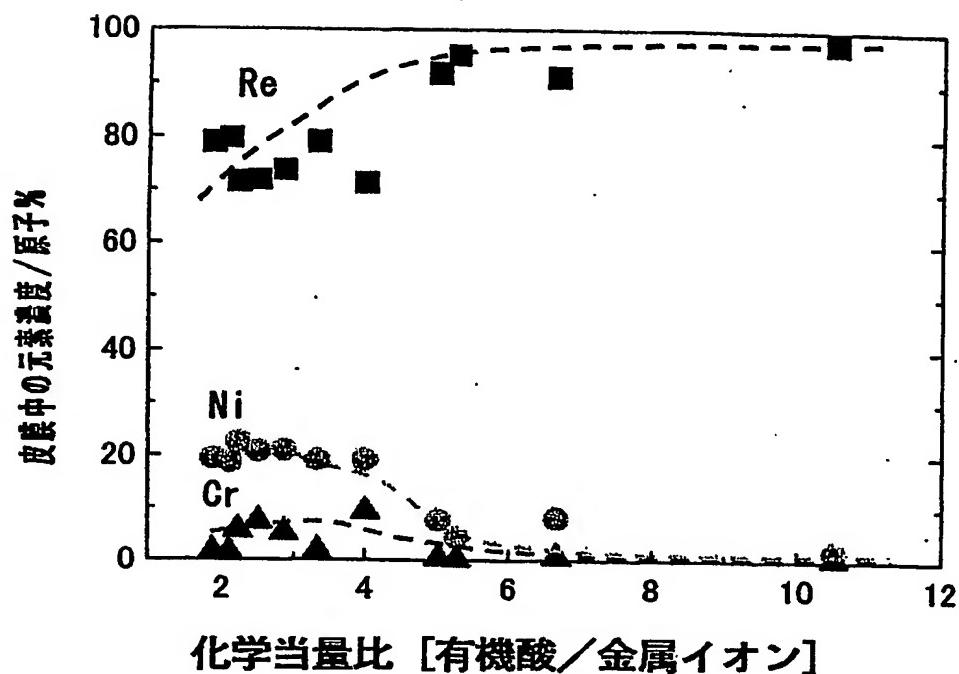
【図1】

図1は、実施例および比較例のめっき浴中の金属イオンと有機酸の化学当量比とめっき層組成の関係を示すグラフである。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タービンブレードなどの高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe皮膜を水溶液電解めっきで形成する方法を提供する。

【構成】 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/l、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/l以上5.0mol/l以下含有し、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下であり、pHが0~8、液温が10~80°Cである水溶液からなるめっき浴を用いる。皮膜の組成は、原子組成でReが98%以上とすることができる

【選択図】 図1

出願人履情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名 株式会社荏原製作所

出願人履情報

識別番号 [592001056]

1. 変更年月日 1991年12月26日

[変更理由] 新規登録

住 所 北海道札幌市西区発寒13条12丁目2番15号

氏 名 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社